

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-324735

(43)Date of publication of application : 08.12.1998

(51)Int.Cl.

C08G 59/14
C08G 59/24
C08G 59/62
H05K 1/03

(21)Application number : 09-134154

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD

(22)Date of filing : 23.05.1997

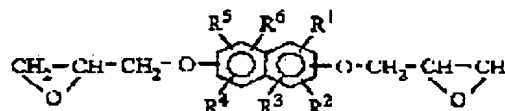
(72)Inventor : YAMAMOTO HIROSHI
OTSU MASAOKI
HASHIMOTO SHINJI

(54) EPOXY RESIN COMPOSITION, PREPREG AND LAMINATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition giving laminates excellent in adhesive strengths of bonding wires to metal foils without deteriorating dielectric constant, dielectric loss tangent and soldering heat resistance by including a specific epoxy resin, a curing agent and a modified phenol product obtained by reacting a specified polyphenylene ether resin with a phenolic compound.

SOLUTION: This epoxy resin composition comprises (A) a modified phenol product obtained by subjecting a polyphenylene ether resin having a number-average mol.wt. of 10000-30000 [e.g. poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide)] and a phenolic compound to a redistribution reaction in the presence of a reaction initiator so that the number-average mol.wt. of the modified phenol product is 5-70% of that of the used polyphenylene ether resin, (B) an epoxy resin and (C) a curing agent (e.g. dicyandiamide). Therein, an epoxy resin of the formula (R¹ to R⁶ are each H, etc.), is contained as the epoxy resin B preferably in an amount of 1-40 pts.wt. per 100 pts.wt. of all the epoxy resins.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.09.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3570159

[Date of registration] 02.07.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(11)特許出願公開番号

特開平10-324735

(43)公開日 平成10年(1998)12月8日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
C O 8 G 59/14		C O 8 G 59/14	
59/24		59/24	
59/62		59/62	
H O 5 K 1/03	6 1 0	H O 5 K 1/03	6 1 0 L
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 8 頁)			
(21)出願番号	特願平9-134154	(71)出願人	000005832 松下電工株式会社 大阪府門真市大字門真1048番地
(22)出願日	平成9年(1997)5月23日	(72)発明者	山本 広志 大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内
		(72)発明者	大津 正明 大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内
		(72)発明者	橋本 眞治 大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内
		(74)代理人	弁理士 佐藤 成示 (外1名)

(54) 【発明の名称】 エポキシ樹脂組成物、プリプレグ及び積層板

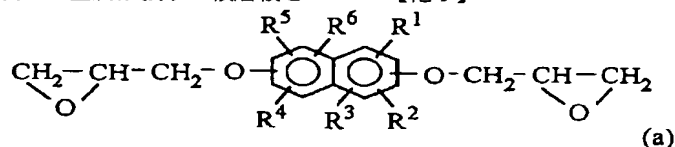
(57) 【要約】

【課題】 ポリフェニレンエーテル樹脂とフェノール性化合物を反応開始剤の存在下で反応させてなる変成フェノール生成物を含有するエポキシ樹脂組成物を用いた積層板であって、難燃性、誘電率、誘電正接及びはんだ耐熱性が優れると共に、その表面に有する金属箔とボンディングワイヤーを接合した場合に、金属箔とボンディングワイヤーとの接着強度が優れた金属箔張りの積層板を

提供する。また、この積層板が得られるエポキシ樹脂組成物及びプリプレグを提供する。

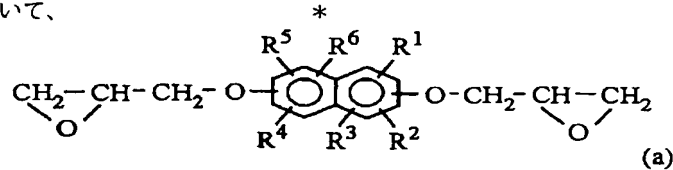
【解決手段】 エポキシ樹脂組成物に、式（a）で表されるエポキシ樹脂を含有する。なお、式（a）中 R¹～R⁶は、炭素数 1～5 の一価の炭化水素基、水酸基及びグリシジルエーテル基からなる群の中から選ばれたいずれかの官能基、又は水素原子を表す。

【化1】

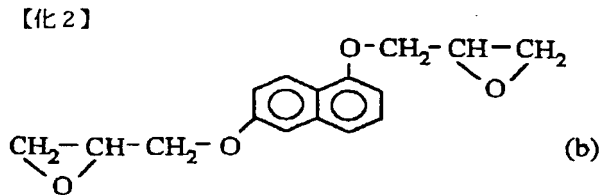


【特許請求の範囲】

【請求項 1】 数平均分子量が 10000～30000 のポリフェニレンエーテル樹脂とフェノール性化合物を反応開始剤の存在下で再分配反応させて、数平均分子量が用いたポリフェニレンエーテル樹脂の数平均分子量の 5～70% になるように反応させた変成フェノール生成物、エポキシ樹脂及びエポキシ樹脂の硬化剤とを含有するエポキシ樹脂組成物において、



【請求項 2】 上記式 (a) で表されるエポキシ樹脂として、下記式 (b) で表されるエポキシ樹脂を含有することを特徴とする請求項 1 記載のエポキシ樹脂組成物。



【請求項 3】 上記式 (a) で表されるエポキシ樹脂を、全エポキシ樹脂 100 重量部中に 1～40 重量部含有することを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項 4】 変成フェノール生成物の数平均分子量が、1000～3000であることを特徴とする請求項 1 から請求項 3 のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項 5】 反応開始剤が、過酸化ベンゾイルであることを特徴とする請求項 1 から請求項 4 のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項 6】 フェノール性化合物が、分子内に 2 個以上のフェノール性水酸基を有するフェノール性化合物であることを特徴とする請求項 1 から請求項 5 のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項 7】 請求項 1 から請求項 6 のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物を、基材に含浸・乾燥してなるプリプレグ。

【請求項 8】 請求項 7 記載のプリプレグに金属箔を重ね、加熱・加圧してなる積層板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、たとえば高周波領域で使用されるプリント配線板に用いられる積層板、この積層板の製造に用いられるプリプレグ、及びこのプリプレグの製造に用いられるエポキシ樹脂組成物に関する

*エポキシ樹脂として、下記式 (a) で表されるエポキシ樹脂を含有することを特徴とするエポキシ樹脂組成物。なお、式 (a) 中 R¹～R⁶ は、炭素数 1～5 の一価の炭化水素基、水酸基及びグリシジルエーテル基からなる群の中から選ばれたいずれかの官能基、又は水素原子を表す。

【化 1】

ものである。

【0002】

【従来の技術】 衛星通信などに用いられる X バンド (8～12 GHz) 領域、いわゆる超高周波領域で使用されるプリント配線板の製造に用いられる積層板には、広い高周波範囲、温度範囲及び湿度範囲で誘電率及び誘電正接がいずれも一定で、かつ、好ましくは誘電正接が小さいことが望まれており、このような用途にエポキシ樹脂及びポリフェニレンエーテル樹脂 (以下、PPE と記す) を含有するエポキシ樹脂組成物を用いた積層板が使用されている。

【0003】 従来、このエポキシ樹脂及び PPE を含有するエポキシ樹脂組成物を用いた積層板としては、エポキシ樹脂と PPE を単に配合したエポキシ樹脂組成物を用いた、エポキシ樹脂と PPE の硬化物が化学的に独立して存在する積層板や、エポキシ樹脂のエポキシ基と PPE の末端水酸基とを反応させることにより、PPE とエポキシ樹脂が架橋した硬化物よりなる積層板が検討されている。

【0004】 これらのうち前者の積層板は、アルカリやクロロホルムに浸漬して耐アルカリ性試験や耐溶剤性試験を行うと、エポキシ樹脂と PPE の結合が不十分なために層間剥離が発生する場合があるという問題があり、また、後者の積層板は、用いた PPE が高分子量の場合、PPE の末端フェノール性水酸基とエポキシ樹脂のエポキシ基との反応性が低く、硬化物中に架橋構造に関与しない未反応の PPE が多量存在するため、層間接着強度が低いという問題や、前者の積層板と同様に耐溶剤性試験を行うと、前者の積層板と比較すると優れるが、依然として層間剥離が発生する場合があるという問題があった。

【0005】 そのため、高分子量の PPE とフェノール性化合物を、過酸化化合物等の反応開始剤存在下で反応させることにより、用いた PPE の数平均分子量より低分子量の、PPE で変成した変成フェノール生成物を製造し、その変成フェノール生成物とエポキシ樹脂を配合し

たエポキシ樹脂組成物を用いて、耐溶剤性が優れた積層板を製造することが検討されている。この積層板の場合、変成フェノール生成物のフェノール性水酸基とエポキシ樹脂のエポキシ基との反応により、PPEが硬化物中の架橋構造に取り込まれるため、耐溶剤性が優れると考えられている。

【0006】しかし、この変成フェノール生成物とエポキシ樹脂を含有するエポキシ樹脂組成物を用いて表面に銅箔等の層を有する積層板を製造した後、半導体チップと接続するために、金線等のボンディングワイヤーを積層板表面の金属箔と接合した場合、加熱時のボンディングワイヤーと金属箔の接着強度の評価において、ボンディングワイヤーと金属箔の接合部が剥がれる場合があり、改良の余地があった。

【0007】そのため、高周波領域で使用する積層板に要求される特性である、誘電率、誘電正接及びはんだ耐熱性を低下することなしに、その表面に有する金属箔にボンディングワイヤーを接合した場合に、その接合部の接着強度が優れる積層板が求められている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題を改善するために成されたもので、その目的とするところは、PPEとフェノール性化合物を反応開始剤の存在下で反応させてなる変成フェノール生成物及びエポキシ樹脂を含有するエポキシ樹脂組成物であって、誘電率、誘電正接及びはんだ耐熱性を低下することなしに、その表面に有する金属箔にボンディングワイヤーを接合した場合に、金属箔とボンディングワイヤーとの接着強度が*

*優れた金属箔張りの積層板が得られるエポキシ樹脂組成物を提供することにある。

【0009】また、誘電率、誘電正接及びはんだ耐熱性を低下することなしに、その表面に有する金属箔にボンディングワイヤーを接合した場合に、金属箔とボンディングワイヤーとの接着強度が優れた金属箔張りの積層板が得られるプリプレグを提供することにある。

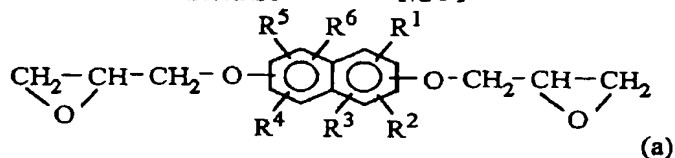
【0010】また、誘電率、誘電正接及びはんだ耐熱性が優れると共に、その表面に有する金属箔にボンディングワイヤーを接合した場合に、金属箔とボンディングワイヤーとの接着強度が優れた積層板を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の請求項1に係るエポキシ樹脂組成物は、数平均分子量が10000～30000のポリフェニレンエーテル樹脂とフェノール性化合物を反応開始剤の存在下で再分配反応させて、数平均分子量が用いたポリフェニレンエーテル樹脂の数平均分子量の5～70%になるように反応させた変成フェノール生成物、エポキシ樹脂及びエポキシ樹脂の硬化剤とを含有するエポキシ樹脂組成物において、エポキシ樹脂として、下記式(a)で表されるエポキシ樹脂を含有することを特徴とする。なお、式(a)中R¹～R⁶は、炭素数1～5の一価の炭化水素基、水酸基及びグリシジルエーテル基からなる群の中から選ばれたいずれかの官能基、又は水素原子を表す。

【0012】

【化3】

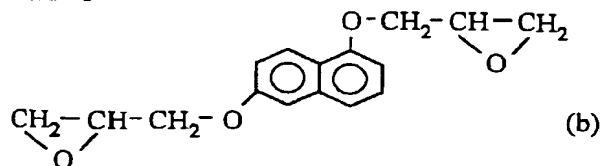


【0013】本発明の請求項2に係るエポキシ樹脂組成物は、請求項1記載のエポキシ樹脂組成物において、上記式(a)で表されるエポキシ樹脂として、下記式

(b)で表されるエポキシ樹脂を含有することを特徴とする。

【0014】

【化4】



【0015】本発明の請求項3に係るエポキシ樹脂組成物は、請求項1又は請求項2記載のエポキシ樹脂組成物において、上記式(a)で表されるエポキシ樹脂を、全

エポキシ樹脂100重量部中に1～40重量部含有することを特徴とする。

【0016】本発明の請求項4に係るエポキシ樹脂組成物は、請求項1から請求項3のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物において、変成フェノール生成物の数平均分子量が、1000～3000であることを特徴とする。

【0017】本発明の請求項5に係るエポキシ樹脂組成物は、請求項1から請求項4のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物において、反応開始剤が、過酸化ベンゾイルであることを特徴とする。

【0018】本発明の請求項6に係るエポキシ樹脂組成物は、請求項1から請求項5のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物において、フェノール性化合物が、分子内に2個以上のフェノール性水酸基を有するフェノール性化合物であることを特徴とする。

【0019】本発明の請求項7に係るプリプレグは、請求項1から請求項6のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物を、基材に含浸・乾燥してなる。

【0020】本発明の請求項8に係る積層板は、請求項7記載のプリプレグに金属箔を重ねて加熱・加圧してなる。

【0021】本発明によると、エポキシ樹脂組成物に、上記式(a)で表されるエポキシ樹脂を含有するため、樹脂の硬化物の高温特性が向上すると考えられ、その表面に有する金属箔とボンディングワイヤーとの、加熱時の接着強度が優れた積層板が得られる。また、上記式(a)で表されるエポキシ樹脂は、上記変成フェノール生成物と架橋して両者が架橋構造に取り込まれるため、エポキシ樹脂とPPEとの特性が損なわれず、誘電率、誘電正接及びはんだ耐熱性等も優れた積層板が得られる。

【0022】

【発明の実施の形態】本発明の請求項1から請求項6に係るエポキシ樹脂組成物は、数平均分子量が10000～30000のPPEとフェノール性化合物を反応開始剤の存在下で再分配反応させて、その数平均分子量が用いたPPEの数平均分子量の5～70%の数平均分子量になるように反応させてなる変成フェノール生成物、エポキシ樹脂及びエポキシ樹脂の硬化剤を、少なくとも含有する。

【0023】変成フェノール生成物の製造に用いられるPPEは、別名ポリフェニレンオキサイド樹脂とも呼ばれる樹脂であり、その一例としては、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンオキサイド)が挙げられる。このようなPPEは、例えば、USP4059568号明細書に開示されている方法で合成することができる。

【0024】変成フェノール生成物の製造に用いられるフェノール性化合物としては、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、フェノールノボラック、クレゾールノボラック等が挙げられる。なお、フェノール性水酸基を分子内に2個以上有するフェノール類を用いると好ましい。このフェノール類のフェノール性水酸基数の上限は特に限定するものではないが、分子内に30個以下のものが一般に用いられる。なお、フェノール性化合物の量は、PPE100重量部に対して1～20重量部が適量であり、反応開始剤と同程度の量が一般的である。

【0025】変成フェノール生成物の製造に用いられる反応開始剤としては、過酸化ベンゾイル、ジクミルパーオキサイド、t-ブチルクミルパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ-t-ブチルパーオキシヘキシン-3,2,5-ジメチル-2,5-ジ-t-ブチルパーオキシヘキサン、 α , α' -ビス(t-ブチルパーオキシ-m-イソプロ

ピル)ベンゼンなどの過酸化物があげられる。また過酸化物ではないが、市販の反応開始剤である日本油脂株式会社製の商品名「ビスクミル」(1分半減温度330℃)を使用することもできる。なお、過酸化ベンゾイルを用いると、反応性が優れ好ましい。なお、反応開始剤の量は、PPE100重量部に対して1～20重量部が適量である。

【0026】そして変成フェノール生成物を製造する場合には、有機溶媒中で、上記のPPEとフェノール性化合物を反応開始剤の存在下で再分配反応させて、用いたPPEの数平均分子量より低分子量の変成フェノール生成物を製造する。再分配反応の条件としては、例えば、上記のPPEとフェノール性化合物と反応開始剤を攪拌しながら、80～120℃で10～100分程度加熱して行う。なお、用いる有機溶媒としては、トルエン、ベンゼン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒が挙げられる。

【0027】反応開始剤の存在下で数平均分子量が10000～30000のPPEとフェノール性化合物を反応させると、先ずPPEがラジカル化されると考えられ、直鎖が切断される再分配反応が進行してPPEが低分子量化し、この低分子量化したPPEでフェノール性化合物が変成される。

【0028】そして得られる変成フェノール生成物の構造は、低分子化したPPEの一方又は両方の末端部にフェノール性化合物が結合して、PPEの一方又は両末端にフェノール性水酸基を有する構造となると考えられる。そのため、この末端のフェノール性水酸基がエポキシ樹脂のエポキシ基と反応し、PPEとエポキシ樹脂が強固に架橋すると考えられる。

【0029】なお、再分配反応して得られる変成フェノール生成物の数平均分子量は、用いたPPEの数平均分子量の5～70%の数平均分子量であることが重要である。70%を越える場合、エポキシ樹脂組成物の粘度が高くなって、基材に含浸するときの含浸性が低下し、得られるプリプレグの樹脂付着量がばらついたり、プリプレグの取り扱い時に樹脂が剥がれて樹脂付着量がばらつき、電気特性のばらつきが発生する場合があるという問題や、エポキシ樹脂組成物の保存性が低下して粘度が短期間で高くなりやすく、エポキシ樹脂組成物の使用可能な時間が短くなって、生産に支障を来しやすいという問題が発生しやすくなる。また、5%未満の場合、得られる積層板の機械的強度や耐熱性が低下する場合がある。

【0030】なお、変成フェノール生成物の数平均分子量が、用いたPPEの数平均分子量の5～70%の数平均分子量であり、かつ、1000～3000の範囲内であると、得られるエポキシ樹脂組成物を基材に含浸するときの含浸性が特に優れ好ましい。

【0031】なお、用いたPPEが複数の数平均分子量のPPEの混合物の場合には、その混合物の平均値に対

して、5～70%の数平均分子量となるように反応させる。また、得ようとする変成フェノール生成物の数平均分子量の調整は、反応開始剤の量を増やすと数平均分子量が低下する傾向があるため、反応開始剤の量で調整すると調整しやすく好ましい。

【0032】エポキシ樹脂組成物に含有するエポキシ樹脂には、上記式(a)で表されるエポキシ樹脂(以下、式(a)樹脂と記す)を含有することが重要である。式

(a)樹脂を含有しない場合は、このエポキシ樹脂組成物を用いて表面に金属箔の層を有する積層板を製造し、ボンディングワイヤーを積層板表面の金属箔と接合した後、ボンディングワイヤーと金属箔との接着強度の評価を行うと、ボンディングワイヤーと金属箔の接合部で剥がれる場合がある。なお、式(a)樹脂として、上記式

(b)で表されるエポキシ樹脂を含有すると、特に、ボンディングワイヤーと金属箔の接合部の接着強度が優れ好ましい。この式(b)で表されるエポキシ樹脂は、1,6-ビス(2,3-エポキシプロポキシ)ナフタレンと一般に命名される。

【0033】なお、エポキシ樹脂組成物に含有するエポキシ樹脂は、式(a)樹脂のみに限定するものではなく、式(a)樹脂以外の、分子内にエポキシ基を2個以上有するエポキシ樹脂等をも含有することにより、式(a)樹脂を、全エポキシ樹脂100重量部中に1～40重量部含有するようにすると、金属箔とボンディングワイヤーとの接着強度が優れると共に、耐熱性が優れた積層板が得られ好ましい。1重量部未満の場合は、金属箔とボンディングワイヤーとの接着強度を向上させる効果が小さく、40重量部を越えると吸湿率が高くなつてはんだ耐熱性が低下する場合がある。

【0034】含有することができるエポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ヒダントイン型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、及びこれらの樹脂をハロゲン化したエポキシ樹脂等の分子内にエポキシ基を2個有するエポキシ樹脂や、ノボラック型エポキシ樹脂等の分子内にエポキシ基を3個以上有するエポキシ樹脂が挙げられ、2種類以上を併用してもよい。なお、分子内にエポキシ基を1個有するエポキシ樹脂をも併用することもできる。

【0035】エポキシ樹脂組成物に含有するエポキシ樹脂の硬化剤としては、例えばジシアンジアミド、脂肪族ポリアミド等のアミド系硬化剤や、ジアミノジフェニルメタン、メタフェニレンジアミン、アンモニア、トリエチルアミン、ジエチルアミン等のアミン系硬化剤や、ビスフェノールA、ビスフェノールF、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、p-キシレンノボラック樹脂等のフェノール系硬化剤や、酸無水物類等が挙げられ、2種類以上を併用してもよい。

【0036】なお、エポキシ樹脂組成物には硬化反応を促進するために、硬化促進剤の添加が現実的である。含有することができる硬化促進剤としては、例えば、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール等のイミダゾール類、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-7、トリエチレンジアミン、ベンジルジメチルアミン等の三級アミン類、トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン等の有機ホスフィン類、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、トリフェニルホスフィンテトラフェニルボレート等のテトラフェニルボロン塩等が挙げられ、2種類以上を併用してもよい。

【0037】なお、エポキシ樹脂組成物には、必要に応じて無機充填材や、溶剤等を含有することができる。含有することができる無機充填材としては、二酸化チタン系セラミック、チタン酸バリウム系セラミック、チタン酸鉛系セラミック、チタン酸ストロンチウム系セラミック、チタン酸カルシウム系セラミック、チタン酸ビスマス系セラミック、チタン酸マグネシウム系セラミック、ジルコン酸鉛系セラミック等の、誘電率が100以上の無機充填材や、シリカ粉体、ガラス繊維、タルク等が挙げられ、2種類以上を併用してもよい。誘電率が100以上の無機充填材を含有すると、高周波特性が特に優れ好ましい。また、含有することができる溶剤としては、トルエン、キシレン、ベンゼン、ケトン、アルコール類等の有機系溶媒が挙げられる。

【0038】得られたエポキシ樹脂組成物を、基材に含浸・乾燥してプリプレグを製造する。エポキシ樹脂組成物を、基材に含浸・乾燥する方法としては特に限定するものではなく、例えばエポキシ樹脂組成物中に基材を浸漬して含浸させた後、加熱して溶剤の除去や、エポキシ樹脂組成物を半硬化させてプリプレグを製造する。基材に含浸する樹脂量は特に限定しないが、乾燥後の樹脂含有量が、プリプレグの重量に対して30～70重量%となるように含浸すると、特に電気特性が優れた積層板が得られ好ましい。

【0039】なお、含浸時にエポキシ樹脂組成物を25～35℃に保つと、基材への含浸性を安定させることができ、積層板の特性を良好にすることができる。また、エポキシ樹脂組成物を含浸後、乾燥するに当たっては、80～180℃の温度が好ましい。この乾燥が不十分であると、プリプレグ表面部分のみの乾燥に止まり、溶媒が内部に残留する為にプリプレグの表面と内部との間で樹脂の濃度差に起因する歪が生じ、プリプレグ表面に微細なクラックが発生する場合がある。また、過度の乾燥を行うと、プリプレグ表面では乾燥過程で急激な粘度変化が起こるためにプリプレグ表面に筋むらや樹脂垂れが発生し、金属箔とプリプレグとの密着性にばらつきが生じ、その結果金属箔の引き剥がし強さや誘電特性等にばらつきが発生する場合がある。

【0040】なお、エポキシ樹脂組成物を含浸する基材としては、ガラスクロス、アラミドクロス、ポリエステルクロス、ガラス不織布、アラミド不織布、ポリエステル不織布、パルプ紙、リントー紙等が挙げられる。なお、ガラスクロスを用いると、機械強度が優れた積層板が得られ好ましい。なお、基材の厚みとしては0.04～0.3mmのものが一般的に使用される。

【0041】得られたプリプレグの所定枚数と金属箔を重ねて被圧体とし、この被圧体を加熱・加圧して積層板を製造する。金属箔としては、銅箔、アルミニウム箔等が使用され、厚みとしては、0.012～0.070mmのものが一般的に使用される。なお、銅箔を用いると、電気特性が優れた積層板が得られ好ましい。

【0042】被圧体を加熱・加圧する条件としては、PPEで変成した変成フェノール生成物とエポキシ樹脂とエポキシ樹脂の硬化剤の架橋反応は、主としてエポキシ樹脂の硬化剤の反応温度に依存するため、エポキシ樹脂の硬化剤の種類に応じて加熱温度、加熱時間を選ぶとよい。また加圧は、得られる積層板中に気泡が残留しない程度の圧力に適宜調整して加圧する。なお一般には、温度150～300℃、圧力1～6MPa、時間10～120分程度の条件で加熱・加圧する。

【0043】このようにして得られた積層板は、エポキシ樹脂とPPEの特性が損なわれないため、誘電特性等の高周波特性や、はんだ耐熱性、接着強度等が優れると共に、その表面に有する金属箔にボンディングワイヤーを接合した場合に、金属箔とボンディングワイヤーとの接着強度が優れた積層板となる。

【0044】なお、本発明のエポキシ樹脂組成物の使用形態は、基材に含浸・乾燥してプリプレグを製造する形態に限るものではなく、たとえばキャスト法によ*

表1 (配合は重量部)

	変成フェノール生成物						
	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)	(G)
PPE	100	100	100	100	100	100	100
ビスフェノールA	10	6	4	2	1.5	1	30
過酸化ベンゾイル	10	6	4	2	1.5	1	30
トルエン	100	100	100	100	100	100	100
数平均分子量	1300	2300	2800	3400	10000	17000	700
分子量比率	7%	12%	14%	17%	50%	85%	4%

【0047】(実施例1～10、比較例1～5)上記変成フェノール生成物(A)～(G)と、下記3種類のエポキシ樹脂と、エポキシ樹脂の硬化剤としてジアミノジフェニルメタンと、硬化促進剤として2-エチル-4-メチルイミダゾールと、溶剤としてトルエンとを表2に示す割合(単位:重量部)でセパラブルフラスコに配合し、室温で30分間攪拌して空冷を行い25℃のエポキシ樹脂組成物を得た。

【0048】なお表2中、変成フェノール生成物の配合

り基材を含まないシートを作成し、このシートをプリプレグに代用することもできる。このキャスト法による方法は、例えばポリエステルフィルム、ポリイミドフィルムなどの、エポキシ樹脂組成物が含有する溶媒に不溶のシートに、エポキシ樹脂組成物を5～700μmの厚みに塗布し、乾燥した後、シートを剥離して製造したり、エポキシ樹脂組成物を熱溶融して押出成形により製造する。シートに塗布して製造する方法の場合、押出成形の方法と比較すると比較的低温でより容易にシートを作ることができ好ましい。なお、エポキシ樹脂組成物を塗布するシートは、離型剤で表面処理したシートを用いると剥離が容易になるため生産性が優れ好ましい。

【0045】

【実施例】

(変成フェノール生成物の調整) 数平均分子量20000のPPE[日本G. E. プラスチック株式会社製、品番640-111]、フェノール性化合物としてビスフェノールA、反応開始剤として過酸化ベンゾイル及び溶剤としてトルエンを表1に示す割合(単位:重量部)で配合し、90℃で60分間攪拌しながら再分配反応させて、液状の変成フェノール生成物(A)～(G)を得た。この変成フェノール生成物(A)～(G)をゲル浸透クロマトグラフ[カラム構成:東ソー株式会社製、SuperHM-M(1本)+SuperHM-H(1本)]にて分子量分布を測定し、数平均分子量を求めた。その結果を表1に示す。なお、表1中、分子量比率は、用いたPPEの数平均分子量に対する、得られた変成フェノール生成物の数平均分子量の比率を表す。

【0046】

【表1】

重量は固形分としての重量を表す。また式(a)樹脂比率は、全エポキシ樹脂100重量部中の式(a)樹脂の重量部を表す。

【0049】用いたエポキシ樹脂としては、

・エポキシ樹脂1:臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂[東都化成株式会社製、商品名YDB500](エポキシ当量500)と、

・エポキシ樹脂2:臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂[東都化成株式会社製、商品名YDB400](エ

ポキシ当量 400) と、

・エポキシ樹脂 3 : 式 (a) 樹脂として、1, 6-ビス
(2, 3-エポキシプロポキシ) ナフタレン [大日本イ
ンキ化学工業株式会社製、商品名 HP 4032] (エポ *

*キシ当量 272) と、を用いた。

【0050】

【表 2】

表 2 (配合は重量部)		(配合は重量部)														
		実 施 例										比 較 例				
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4	5
変成フェノール生成物 (種類)		90 (B)	90 (B)	90 (B)	90 (C)	90 (A)	45 (B)	125 (B)	45, 45 (B), (C)	90 (D)	90 (E)	90 (B)	90 (F)	90 (G)	90 (F)	90 (G)
配	エポキシ	YDB500	73.1	37.8	2.4	37.8	37.8	132.0	8.3	37.8	37.8	37.8	84.5	84.5	84.5	37.8
	樹脂	YDB400	53.2	68.3	83.4	68.3	68.3	28.0	81.7	68.3	68.3	68.3	48.1	48.1	48.1	68.3
		HP4032	8.8	27.0	47.3	27.0	27.0	18.0	10.0	27.0	27.0	27.0	-	-	-	27.0
合	エポキシ樹脂の硬化剤		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	硬化促進剤		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	溶剤		150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150
式(a)樹脂比率		5%	20%	36%	20%	20%	10%	10%	20%	20%	20%	0%	0%	0%	20%	20%
初期粘度		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	×	○
保存性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	×	○
外観		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	×	○
取り扱い性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	×	○
含浸性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	○	×	○	×
ワイヤーブル強度 (g)		12.8	12.9	12.9	13.1	12.6	12.8	12.9	12.5	13.0	13.1	11.7	11.5	11.6	12.8	12.9
引きはがし強さ (kgf/cm)		1.6	1.6	1.7	1.5	1.5	1.7	1.6	1.7	1.2	1.2	1.5	0.8	1.1	0.9	1.0
誘電率 (—)		3.6	3.6	3.4	3.5	3.5	4.0	3.4	3.6	3.5	3.4	3.6	3.8	3.9	3.7	3.7
誘電正接 (—)		0.007	0.006	0.006	0.007	0.007	0.009	0.005	0.007	0.006	0.006	0.007	0.008	0.007	0.007	0.007
はんだ耐熱性 (—)		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×

【0051】次いで、得られたエポキシ樹脂組成物を室温で 24 時間保管した後、厚み 0.1 mm のガラスクロス [旭シェーベル株式会社製、商品名 216 L] に含浸し、140℃で 4 時間乾燥して樹脂含有率 65 重量% のプリプレグを得た。

【0052】得られたプリプレグの両面に 18 μm の銅箔 [日鉱グールドフォイル株式会社製、商品名 JTC] を配置して被圧体とし、温度 190℃、圧力 2 MPa の条件で 100 分加熱・加圧して両面に銅箔が接着された積層板を得た。

【0053】(評価、結果) 得られたエポキシ樹脂組成物の、初期粘度及び保存性を評価した。初期粘度の測定は、B 型粘度計を用いて 25℃で測定し、500 cps 以下の場合を良好 (○) とし、500 cps を越える場合を不良 (×) とした。また、保存性の測定は、25℃で 24 時間保管した後、初期粘度と同様にして測定及び判定を行った。

【0054】その結果は表 2 に示したように、各実施例及び比較例 1, 3, 5 で得られたエポキシ樹脂組成物は、初期粘度も小さく、析出現象もなく保存性に優れていたが、数平均分子量 17000 の変成フェノール生成物 (F) を用いた比較例 2 及び 4 は、初期粘度、保存性とも劣ることが確認された。

【0055】また、得られたプリプレグの、外観、取り扱い性及び含浸性を評価した。外観は、スジ状や垂れた形状の外観不具合部の有無を目視で観察し、無しの場合

を良好 (○)、有りの場合を不良 (×) とした。また、取り扱い性は、プリプレグを 180 度折り曲げ、樹脂の脱離の有無を目視で観察し、無しの場合を良好 (○)、有りの場合を不良 (×) とした。また、含浸性は、切断面を 1000 倍で SEM 観察し、内部に気泡が無い場合を良好 (○)、わずかに有る場合を △、多数有る場合を不良 (×) とした。

【0056】その結果は表 2 に示したように、各実施例及び比較例 1, 3, 5 で得られたプリプレグは、数平均分子量 17000 の変成フェノール生成物 (F) を用いた比較例 2 及び 4 と比較して、外観、取り扱い性及び含浸性が優れることが確認された。また、変成フェノール生成物の数平均分子量が、1000~3000 の範囲内である実施例 1~8 は、実施例 9, 10 と比較して、含浸性が特に優れることが確認された。

【0057】また、得られた積層板の、誘電率、誘電正接、はんだ耐熱性、銅箔の引きはがし強さ、及び、銅箔とボンディングワイヤーとの接着強度の評価としてワイヤーブル強度を測定した。誘電率及び誘電正接の測定は、MIL 規格に基づき測定した。はんだ耐熱性及び引きはがし強さは、JIS 規格 C6481 に基づき測定した。

【0058】ワイヤーブル強度は、カイジョー社製のワイヤーボンダー [商品名 FB-118A] を用いて、φ30 μm の金線 [田中貴金属工業株式会社製] を積層板表面の銅箔に接合した後、デイジ (Dage) 社製のボ

13

ンドテスター〔商品名ＢＴ２２〕を用いて、温度１８０℃、ヘッドスピード０．３mm／秒の条件で、金線が剥がれる強度を測定した。

【００５９】その結果は表２に示したように、各実施例で得られた積層板は、式（ａ）樹脂を含有しない比較例１～３と比較して、ワイヤープル強度が優れることが確認された。

【００６０】また、各実施例で得られた積層板は、変成フェノール生成物の数平均分子量が用いたＰＰＥの数平均分子量の１０～７０％の範囲外である比較例２～５と

比較して、はんだ耐熱性が優れることが確認された。また、各実施例で得られた積層板は、誘電率及び誘電正接も優れていることが確認された。

【００６１】以上の評価結果より、各実施例は、エポキシ樹脂組成物特性、プリプレグ特性、積層板特性の全てが良好であるが、各比較例は、これらの特性のうち少なくとも１つの特性が劣ることが確認された。

【００６２】

【発明の効果】本発明の請求項１から請求項６に係るエ

14

ポキシ樹脂組成物を用いると、誘電率、誘電正接及びはんだ耐熱性を低下することなしに、その表面に有する金属箔とボンディングワイヤーを接合した場合に、金属箔とボンディングワイヤーとの接着強度が優れた積層板が得られる。

【００６３】本発明の請求項４に係るエポキシ樹脂組成物を用いると、上記の効果に加え、含浸性の優れたプリプレグが得られる。

【００６４】本発明の請求項７に係るプリプレグを用いると、誘電率、誘電正接及びはんだ耐熱性を低下することなしに、その表面に有する金属箔とボンディングワイヤーを接合した場合に、金属箔とボンディングワイヤーとの接着強度が優れた積層板が得られる。

【００６５】本発明の請求項８に係る積層板は、誘電率、誘電正接及びはんだ耐熱性が優れると共に、その表面に有する金属箔とボンディングワイヤーを接合した場合に、金属箔とボンディングワイヤーとの接着強度が優れた積層板となる。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)